

**Bibliographic Information**

**Poly(alkylene glycols) with secondary amine endgroups.** (Farbwerke Hoechst A.-G.). Fr. (1967), 3 pp. CODEN: FRXXAK FR 1466708 19670120 Patent written in French. Priority: DE 19650127. CAN 68:40473 AN 1968:40473 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
FR 1466708		19670120		

Priority Application

DE	19650127
----	----------

**Abstract**

The product of 2 moles epichlorhydrin (I) and 1 mole polyalkylene glycol is heated with excess primary amine in a polar solvent to give the title compds. (II). Thus, 75.2 g. of the product of I and tripropylene glycol was added in 2 hrs. to a stirred mixt. of 158 g. cyclohexylamine in 30 ml. H<sub>2</sub>O at 50°. The mixt. was heated further for 1 hr. at 50° and 3 hrs. at 70-5°, washed with 100 ml. 50% aq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and freed of excess amine by evapn. The crude product (98 g.) was dissolved in 100 ml. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, washed with 3 50-ml. portions of 10% aq. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Removal of the solvent in vacuo gave 94 g. liq. product characterized only by the N content (5.34%). Other II were similarly prepd. from I and the following pairs of reactants (glycol, mol. wt. of glycol, and amine given): polypropylene glycol (III), 400, n-BuNH<sub>2</sub>; poly-1,4-butylene glycol (IV), 750, n-PrNH<sub>2</sub>; a 50/50 copolymer of III and IV, 1500, MeNH<sub>2</sub>; polyethylene glycol, 1000, CH<sub>2</sub>:CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; IV, 750, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NH<sub>2</sub>; III, 10,000, EtNH<sub>2</sub>. II can be used as intermediates for prepn. of crosslinked polymers, epoxy resins, and textile auxiliaries.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 47.450

N° 1.466.708

Classification internationale :

C 08 g

**Procédé de préparation d'éthers polyglycoliques portant des groupes amino secondaires terminaux.**

Société dite : FARBERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS MEISTER LUCIUS &amp; BRÜNING résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 27 janvier 1966, à 15<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 12 décembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 3 du 20 janvier 1967.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 27 janvier 1965, sous le n° F 45.068, au nom de la demanderesse.)



Les éthers polyalkylène - polyglycoliques portant des groupes amino terminaux peuvent être obtenus, par exemple, par traitement d'éthers  $\alpha,\omega$  - dichloro - polyalkylène - polyglycoliques avec l'ammoniac ou des amines primaires. Il se forme alors des mélanges d'amines primaires (lorsqu'on a effectué la réaction avec l'ammoniac), secondaires et tertiaires d'éthers polyalkylène - polyglycoliques.

On peut obtenir des éthers polyalkylène - polyglycoliques portant des groupes amino primaires terminaux en fixant l'acrylonitrile sur les composés hydroxyliques correspondants et en hydrogénant les produits de réaction. Aucune indication n'a été fournie sur l'uniformité des composés aminés ainsi obtenus.

Jusqu'à présent on ne connaissait pas encore de procédés de préparation d'éthers poly - alkylène - polyglycoliques portant des groupes amino terminaux exclusivement secondaires.

Or, la demanderesse a trouvé un procédé de préparation d'éthers polyalkylène - polyglycoliques contenant des groupes amino terminaux exclusivement secondaires, procédé selon lequel on fait réagir des  $\alpha,\omega$  - halohydrine - éthers d'éthers polyalkylène - polyglycoliques avec des amines primaires. Circonstance assez surprenante, il ne se forme pas d'amines tertiaires dans ce procédé, alors que, généralement, la réaction de composés halogénés avec l'ammoniac ou des amines donne — comme l'on sait — un mélange d'amines primaires (si la réaction est effectuée avec l'ammoniac), secondaires et tertiaires, quelquefois même quaternaires (voir Houben-Weyl, 4<sup>e</sup> édition, vol. 11/1, tableau page 25).

Comme matières de départ pour le procédé de l'invention, on utilisera surtout les produits de polymérisation de composés 1.2 - époxy, comme par exemple l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, ainsi que les produits de polymérisation du tétra-

hydrofuranne ou de mélange de tétrahydrofuranne avec des composés 1.2 - époxy. Le poids moléculaire de ces polymères peut être compris entre 106 et 20 000. Cette valeur 106 est celle du poids moléculaire du diéthylène-glycol qui doit être considéré comme le premier terme des éthers polyalkylène-polyglycoliques.

La transformation des éthers polyalkylène - polyglycoliques avec leurs groupes hydroxyliques libres terminaux en halohydrine-éthers est effectuée, par des procédés connus, au moyen d'épichlorhydrines comme par exemple, l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine, et en présence de catalyseurs acides ou basiques.

Pour la préparation des dérivés aminés on a généralement recours à des amines aliphatiques ou cyclo-aliphatiques primaires. On préfère les amines qui ne contiennent pas plus de 18 atomes de carbone et dont la basicité correspond à un pK inférieur à 5. Les amines aromatiques ne conviennent que dans le cas où la basicité du groupe amino est renforcée, par substitution du noyau, à des valeurs inférieures à pK = 5, comme par exemple dans les nitroanilines. Comme amines appropriées on peut mentionner la méthylamine, la propylamine, la butylamine, la cyclohexylamine, la benzylamine, la laurylamine et la p - nitro - aniline. Les amines contenant des doubles liaisons ou des groupes fonctionnels conviennent aussi, dans la mesure où le groupe fonctionnel ne peut pas entrer en réaction avec les halohydrine-éthers. Comme exemples, on peut citer l'allylamine et l'éthanolamine.

Pour réaliser le procédé de la présente invention on ajoute l'halohydrine-éther, en agitant constamment, à l'amine introduite préalablement en excès. L'excès d'amine doit être d'environ 2 à 9 fois la quantité équimolaire si l'on souhaite une réaction quantitative de l'halohydrine-éther. La tempé-

rature de réaction à appliquer dépend, en premier lieu, du point d'ébullition de l'amine utilisée. La température de réaction doit être inférieure au point d'ébullition de l'amine. Dans le cas d'amines à point d'ébullition très bas, il est conseillé d'opérer sous pression pour atteindre une température de réaction plus élevée et, ainsi, diminuer la durée de la réaction. La durée de la réaction dépend du point d'ébullition et de la basicité des amines. Dans le cas d'amines dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 40 °C; la durée de la réaction est comprise entre 10 et 15 heures, tandis qu'avec une amine dont le point d'ébullition est plus élevé, par exemple 80 °C, la réaction dure de 5 à 7 heures environ. La réaction d'amines moins basiques exige des températures plus élevées ou des durées plus longues que la réaction d'amines plus basiques. Pour que la réaction se fasse mieux, il est souvent avantageux de diluer l'amine, introduite préalablement, avec des solvants polaires comme, par exemple, l'eau et les alcools. La quantité du solvant ajouté peut représenter jusqu'à 2 fois environ le poids de l'amine. Etant donné que, pendant la réaction, les atomes de chlore passent à l'état ionogène, il est facile de suivre le taux de conversion par titrage des ions chlore formés.

La réaction terminée, le chlore ionogène est éliminé par extraction avec de la lessive alcaline ou avec une solution aqueuse de carbonate alcalin. L'amine en excès est récupérée par distillation. Le produit de réaction est lavé à l'eau ou dans une solution à 10 % de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium, puis il est débarrassé, sous vide, de l'eau ou des autres solvants.

Suivant leur longueur de chaîne, la consistance des produits de réaction varie entre l'état fluide et l'état cireux. Les amines dérivant des polymères de l'oxyde d'éthylène sont solubles dans l'eau tandis que les amines préparés à partir de polymères de l'oxyde de propylène et du tétrahydrofuranne sont insolubles dans l'eau mais se dissolvent bien dans les alcools et dans les hydrocarbures aromatiques.

Comme ils ne portent les groupes amino secondaires qu'aux extrémités des chaînes, les composés obtenus par le procédé de l'invention représentent des produits intermédiaires précieux pour la fabrication de matières plastiques de structure essentiellement linéaire. Cependant, en mélange avec d'autres substances qui sont polyfonctionnelles quant à leur capacité de réaction avec des groupes amino, lesdits composés peuvent être utilisés pour la préparation de polymères à réticulation tridimensionnelle. En plus, on peut s'en servir pour la fabrication de résines époxy et d'adjuvants pour textiles.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois la limiter.

*Exemple 1.* — Dans un mélange de 158 g de

cyclo - hexylamine (point d'ébullition : 134 °C) et 30 ml d'eau, on introduit goutte à goutte, tout en agitant à 50 °C, en 2 heures, 75,2 g du produit d'addition de 2 moles d'épichlorhydrine à 1 mole de tripropylène-glycol. On continue d'agiter pendant une heure à 50 °C et pendant 3 heures supplémentaires à 70-75 °C. On lave le produit de réaction en agitant le mélange avec 100 ml d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 50 % et, après séparation de la couche aqueuse, on le débarrasse, par évaporation, de la cyclohexylamine en excès. Le rendement brut est de 98 g. Pour éliminer les petites quantités d'impuretés solubles dans l'eau, on dilue le produit avec 100 ml de benzène et on extrait à trois reprises avec, chaque fois 50 ml d'une solution aqueuse à 10 % de sulfate de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant sous vide, on obtient 94 g d'un liquide presque incolore contenant 5,34 % d'azote (vapeur théorique 5,55 %).

*Exemple 2.* — Dans les conditions décrites à l'exemple 1, on fait réagir 116,8 g du produit d'addition de 2 moles d'épichlorhydrine à 1 mole de polypropylène-glycol (poids molaire 400) avec 120 g de n-butylamine (point d'ébullition 77,8 °C). Le traitement ultérieur est celui décrit à l'exemple 1. On obtient 125 g d'un liquide de coloration jaune clair dont la teneur en azote, trouvée par analyse, est de 4,1 % (vapeur calculée : 4,25 %).

*Exemple 3.* — Dans un mélange de 100 g de n - propyl - amine (point d'ébullition : 48,7 °C), 100 ml d'alcool et 20 ml d'eau, on introduit goutte à goutte, tout en agitant à 38 °C, en 3 heures, 188 g d'un produit d'addition de 2 moles d'épichlorhydrine à 1 mole d'un poly-butylène-1.4 - glycol ayant un poids moléculaire de 750. Lorsque tout a été ajouté, on agite pendant 15 heures à 38 °C. Le traitement ultérieur est analogue à celui qui a été décrit à l'exemple 1. On obtient 190 g d'un produit de réaction visqueux, de teinte brun clair, dont la teneur d'azote est de 2,9 % (valeur calculée : 2,84 %).

*Exemple 4.* — Dans un mélange de 100 g d'une solution aqueuse à 30 % de méthylamine et 150 ml d'éthanol, on introduit goutte à goutte en agitant, à 45 °C, en 4 heures, 168 g du produit d'addition de 2 moles d'épichlorhydrine à 1 mole d'un copoly-éther (poids molaire 1500) formé de 50 parties d'oxyde de propylène et 50 parties de tétrahydrofuranne. On agite ce mélange pendant 10 heures à une température allant de 40 à 50 °C puis on le traite alors comme il est décrit à l'exemple 1. On recueille ainsi 160 g d'un sirop presque incolore contenant 1,6 % d'azote (valeur théorique : 1,67 %).

*Exemple 5.* — On dissout 120 g d'un produit d'addition de 2 moles d'épichlorhydrine à 1 mole de polyéthylène-glycol (poids molaire 1000) dans

150 ml d'éthanol et on introduit cette solution goutte à goutte, tout en agitant à 55 °C, en 2 heures, dans un mélange de 60 g d'allylamine (point d'ébullition 55,2 °C) et 40 ml d'eau. Au bout de 7 heures supplémentaires, on sépare par distillation l'allylamine en excès, l'eau et l'éthanol. On reprend le résidu par 200 ml de n-butanol et on le lave successivement avec 50 ml d'une solution à 50 % de carbonate de potassium, 50 ml d'une solution à 10 % de bicarbonate de potassium et à trois reprises avec, chaque fois, 50 ml d'une solution à 20 % de sulfate de sodium. On sèche la solution sur sulfate de sodium et on la débarrasse, sous vide, du solvant. Il reste 100 g d'une cire incolore dont la teneur en azote est de 2,15 % (valeur calculée : 2,28 %).

*Exemple 6.* — A un mélange de 200 g de laurylamine, 100 ml d'isopropanol et 30 ml d'eau on ajoute goutte à goutte en 3 heures, à 50°, tout en agitant, 75 g du produit de départ utilisé à l'exemple 3. Lorsque l'addition goutte à goutte est terminée on continue d'agiter pendant 5 heures à 50° et pendant 10 heures à 80°. Le traitement complémentaire est le même qu'à l'exemple 1. On obtient ainsi 105 g d'un produit cireux, presque incolore, qui renferme 5,8 % d'azote (valeur calculée : 6,0 %).

*Exemple 7.* — Dans les conditions décrites à l'exemple 3, on fait réagir 102 g d'un produit d'addition de 2 moles d'épichlorhydrine à 1 mole de polypropylène-glycol (poids molaire 10 000) avec 200 g d'une solution à 20 % d'éthylamine dans de l'éthanol à 80 %. On doit continuer d'agiter pendant 20 heures au lieu de 15 heures car, lors de la détermination de la teneur en chlore ionogène dans la solution de réaction au bout de 15 heures, on a constaté que la réaction n'était pas encore

complète. Le traitement ultérieur est le même qu'à l'exemple 1. On recueille 100 g d'un produit visqueux, légèrement jaune, contenant 0,3 % d'azote (valeur calculée : 0,277 %).

#### RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° Un procédé de préparation d'éthers polyalkylène-polyglycoliques portant des groupes terminaux amino secondaires, procédé selon lequel on fait réagir des  $\alpha,\omega$ -halohydrine-éthers d'éthers polyalkylène-polyglycoliques avec des amines primaires.

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On fait réagir les  $\alpha,\omega$ -halohydrine - éthers avec les amines primaires en présence de solvants polaires;

b. On fait réagir les  $\alpha,\omega$  - halohydrine - éthers avec les amines primaires à des températures comprises entre 10 et 150 °C, de préférence entre 30 et 90 °C;

c. On utilise de 3 à 10 moles d'amine primaire par mole d' $\alpha,\omega$ - halohydrine-éther d'éthers polyalkylène - polyglycoliques.

3° A titre de produits industriels nouveaux, les éthers polyalkylène - polyglycoliques, préparés selon le procédé spécifié sous 1° et 2° et leur application dans l'industrie.

Société dite :

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESellschaft  
VORMALS MEISTER LUCIUS & BRÜNING

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)